

(7)(D7)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204298

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I |
|---------------------------|------|----------------|
| C 0 8 L 101/00 | | C 0 8 L 101/00 |
| C 0 8 K 3/22 | | C 0 8 K 3/22 |
| 5/02 | | 5/02 |
| 9/04 | | 9/04 |
| // (C 0 8 L 101/00 | | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-7901

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月20日

(71) 出願人 000162489

協和化学工業株式会社

香川県高松市屋島西町305番地

(72) 発明者 今橋 猛

香川県坂出市林田町4285 協和化学工業株

式会社研究開発部内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ドリップせずに消火し、かつ難燃性の信頼度が高く、成形時の離型性に優れ、成形品の物性の低下が少ない難燃性熱可塑性樹脂組成物およびそれからの成形品を提供する。

【解決手段】 (イ) 熱可塑性樹脂100重量部、

(ロ) ハロゲン系難燃剤5～60重量部、(ハ) 難燃助剤3～20重量部、(ニ) シリコン0.5～10重量部および(ホ) 水酸化マグネシウム5～30重量部より実質的になる難燃性熱可塑性樹脂組成物およびそれから形成された成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (イ) 熱可塑性樹脂 100 重量部、

(ロ) ハロゲン系難燃剤 5～60 重量部、(ハ) 難燃助剤 3～20 重量部、(ニ) シリコン 0.5～10 重量部および(ホ) 水酸化マグネシウム 5～30 重量部より実質的になる難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 (ホ) 水酸化マグネシウムは、BET 法で測定した比表面積が $1\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつマイクロトラック法で測定した平均 2 次粒子径が $0.2\sim 6.0\text{ }\mu\text{m}$ である請求項 1 記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 (ホ) 水酸化マグネシウムは、高級脂肪酸類、チタネートカップリング剤、シランカップリング剤、アルミネートカップリング剤、多価アルコールと脂肪酸のリン酸エステル類およびアニオン系界面活性剤からなる群から選ばれた少なくとも一種の表面処理剤で表面処理されている請求項 1 記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1 記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物より形成された成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、ドリップせずに消火することをもって、難燃性に対し高い信頼性が得られ、成形時における離型性が良い難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。また本発明は、ベースレジンに対して弾性率が向上し、引張強度や曲げ強度の低下が少ない成形品を与える難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂の難燃化する方法としては、ハロゲン系難燃剤と酸化アンチモンとの併用使用による方法や金属水酸化物を使用する方法等が知られている。ハロゲン系難燃剤と酸化アンチモンの併用使用によっても UL94VE 法において、V-0 や V-1 は達成されるが、ドリップがあるため難燃性の評価の信頼性が不十分である。また、その組成物の成形時の離型性が悪いので、成形時に金型に離型材を頻繁にスプレーしたり塗布したりする必要がある。そのため成形作業がわずらわしかったり、成形品が金型から離れなくなるトラブルが生じる。

【0003】一方、金属水酸化物は、単位重量当りの難燃効果が低いため、目的の難燃効果を得るためには高濃度充填が必要である。高濃度充填は、樹脂の種類によっては、機械的強度、表面外観あるいは加工性が著しく低下するため、技術的に実用化できる用途が一部の分野に限定されている。従ってまだ依然としてハロゲン系難燃剤を充填した高強度、高難燃、良表面外観の難燃性熱可塑性樹脂組成物が社会的にも技術的にも必要とされている。

【0004】しかし、ハロゲン系難燃剤を充填した難燃性熱可塑性樹脂組成物に関しては、難燃性および難燃性の評価試験方法において以下の疑問点や問題点が指摘できる。ハロゲン系難燃剤を使用して UL94VE 試験法により V-0 や V-1 を目的として難燃化された市販の従来技術による難燃性熱可塑性樹脂組成物は、同試験で実験するとドリップはするが、綿発火が生じないため V-0 や V-1 の規格にパスする結果となる。

【0005】しかし、この試験方法では綿発火の有無のチェック方法に重大な欠点があり、その判定結果は疑わしいことが多々ある。すなわち、ブンゼンバーナーをテストピースに接炎すると、ドリップするテストピースは発炎しながら溶融して、溶融物がブンゼンバーナーの管の中に落ち込もうとする。ブンゼンバーナーの位置をそのままにして、接炎し続けると 30 cm 下の脱脂綿をも発火させそうな勢いで発炎している溶融物がブンゼンバーナーの管の中に落ち込み、脱脂綿の上には落ちないので綿発火することはない。

【0006】そこで、UL94VE 試験では、溶融物がブンゼンバーナーの管の中に落ち込まないように、ブンゼンバーナーの角度を 45° までの範囲で傾けて接炎し、素早くブンゼンバーナーを移動させることになっている。しかし、ブンゼンバーナーの管の中に溶融物が滴下しないように注意しながら、テストピースに接炎するためには、溶融物が滴下を開始する約 0.2 秒から数秒前の間にブンゼンバーナーをテストピースから遠ざけなければならない。

【0007】このわずかな時間の間に発炎溶融物の炎の大きさが小さくなったり、あるいは消えたりする。つまり、この方法ではその予め綿発火しにくくなった溶融物が、ドリップして脱脂綿の上に着地することになり、綿発火は生じないことがある。従って、UL94VE によれば、V-0 や V-1 の規格に合格したものとして認められることになる組成物であっても、多くの人がこの結果に疑問を感じている。

【0008】また、第 1 回目の接炎でドリップの生じたテストピースは、テストピースの下部が水飴の垂れ落ちた時のような糸状となり、第 2 回目の接炎がテストピースの垂直下からできないという問題があるが、UL94VE ではこの糸状を無視して接炎することになっている。

【0009】そこで、第 1 回目の接炎でこのような糸状となったテストピースについて、テストピースは吊り下げたまま、テストピースの最上部から約 12 cm の位置をハサミで切断し、第 2 回目の接炎をテストピースの垂直下から行い始めることに UL94VE 法の試験方法を変更して実験してみると、以外にも UL94VE 法では V-0 や V-1 に合格したサンプルについても、変更された試験方法では、第 2 回目の接炎で発生したドリップで綿発火を生じ、多くの場合、V-2 という試験結果となってしまう。

【0010】また、UL94VE法においては、テストピースは接炎部の位置から脱脂綿までの距離が30cmとなっているが、この距離を半分の15cmやあるいはそれ以下にするとV-0やV-1に合格している難燃性樹脂組成物のかなりの製品は綿発火を生じ、格下げのV-2になってしまうという問題もある。この様に、現在のUL94VE法でV-0やV-1に合格しているとはいっても、ドリップを生じ、V-0やV-1にパスしているものは、難燃性の信頼性が極めて頼りないものであったため、ドリップせずに消火する難燃性の判定結果に高い信頼性がある難燃性樹脂組成物の開発が求められてきていた。

【0011】特公平7-119324号公報には、ポリオレフィン系樹脂および不飽和カルボンまたはその誘導体で変性されたオレフィン重合体の合計が100重量部に対し、難燃剤5~200重量部とシリコン等の傷付白化防止剤0.05~200重量とからなることを特徴とした傷付白化を改良した難燃性オレフィン重合体樹脂組成物が提案されている。

【0012】この公報に開示された実施例では、EVAまたはEEA樹脂96重量部とマレイン酸変性エチレンブテン共重合体6重量部の合計100重量部に対し、水酸化マグネシウムまたは水酸化アルミニウムが難燃剤として120重量部、シリコン等の傷付白化防止剤が0.5~6.0の重量部配合された樹脂組成物が専ら示されているが、ハロゲン系難燃剤、酸化アンチモンのような難燃助剤、水酸化マグネシウムおよびシリコンの併用使用例に関しては全く開示されていない。

【0013】また、この提案では、水酸化マグネシウムのような無機難燃剤の使用範囲は、樹脂成分100重量部に対して、30~200重量部と記載され、さらに難燃性に関しては、酸素指数の数値が実施例に示されている程度で、UL94VE法でのドリップに関する記載は全くなされていない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術、すなわちハロゲン系難燃剤と難燃助剤が併用使用して難燃化された難燃性熱可塑性樹脂組成物の問題点を解決しようとするものである。すなわち、本発明は、ドリップせずに消火することをもって、難燃性に高い信頼性が付与され、成形時の離型性がよく、ベースレジンに比べて弾性率が向上し、引張強度や曲げ強度があまり低下しない難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者は、(イ)熱可塑性樹脂と(ロ)ハロゲン系難燃剤と(ハ)難燃助剤と(ニ)シリコンと(ホ)水酸化マグネシウムとを組合せることおよびこれらを特定割合とすることによりドリップせずに消火して難燃性に高い信頼性をもて、形成時

の離型性がよく、ベースレジンに比べて弾性率が向上し、引張強度や曲げ強度の低下が少ない難燃性熱可塑性樹脂組成物が提供できることを見出し本発明に到達した。

【0016】すなわち、本発明によれば、(イ)熱可塑性樹脂100重量部、(ロ)ハロゲン系難燃剤5~60重量部、(ハ)難燃助剤3~20重量部、(ニ)シリコン0.5~10重量部および(ホ)水酸化マグネシウム5~30重量部より実質的に難燃性熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【0017】前記(イ)、(ロ)および(ハ)の従来技術による組合せでは、難燃試験でドリップが生じ、また成形性としては成形品の金型から離型性が悪いという問題がある。前記(イ)、(ロ)、(ハ)および(ニ)の組合せでドリップを防止するためには高価なシリコンを多量に添加しなければならず経済的ではなく、その上、シリコンの多量添加は、弾性率や引張強度、曲げ強度を低下させるだけではなく、難燃試験ではフレーミング時間が長くなり、逆に難燃性を低下させてしまうという問題がある。前記(イ)、(ロ)、(ハ)および(ホ)の組合せは、前記(イ)、(ロ)および(ハ)の組合せよりさらに離型性を悪くする問題があり、ドリップ防止効果も小さい。

【0018】ドリップせずに消火し、離型性がよく、ベースレジンに比べて弾性率が向上し、引張強度や曲げ強度の低下が少なく、しかも経済的な難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供するには前記(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)および(ホ)を全て特定割合で組合せることが必要となる。

【0019】本発明で用いる(イ)熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体、ポリスチレンやABS樹脂やAS樹脂のようなポリスチレン系樹脂、ナイロン6やナイロン6-6のようなポリアミド系樹脂、ポリエチレン、エチレンと他の α -オレフィンとの共重合体、EVA樹脂、EEA樹脂、EMA樹脂、ポリアセタール、PETやPBTのようなポリエステル系樹脂、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリ酢酸ビニル、塩素化ポリエーテル、セルロース、フェノキシ樹脂、フッ素樹脂等を例示できるが、熱可塑性樹脂であればこれらに限定されるものではない。これらのうち好ましいものは、ポリスチレンやABS樹脂のようなポリスチレン系樹脂、ポリプロピレンやポリエチレンのようなポリオレフィン系樹脂、ナイロン6のようなポリアミド樹脂である。

【0020】本発明で用いる(ロ)ハロゲン系難燃剤としては、エチレンビスペンタプロモジフェニル、テトラ

プロモビスフェノールA-ビス(2,3-ジプロモプロピルエーテル)、デカプロモジフェニルオキシド、オクタプロモジフェニルオキシド、ペンタプロモジフェニルオキシド、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエーテル)、テトラプロモビスフェノールA-ビス(アリルエーテル)、ヘキサプロモシクロデカン、ビス(トリプロモフェノキシ)エタン、テトラプロモビスフェノールAエポキシオリゴマー、テトラプロモビスフェノールAカーボネートオリゴマー、エチレンビステトラプロモフタルイミド、ポリ-ジプロモフェニレンオキシド、2,4,6-トリプロモフェノール、テトラプロモビスフェノールA-ビス(アクリレート)、テトラプロモフタリックアンヒドリド、テトラプロモフタレートジオール、2,3-ジプロモプロパノール、トリプロモステレン、テトラプロモフェニルマレイミド、ポリ(ペンタプロモベンジル)アクリレート、トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェート、トリス(ジプロモフェニル)ホスフェート、トリス(トリプロモフェニル)ホスフェート、塩素化パラフィン、パークロロシクロペンタデカン、テトラクロロ無水フタル酸、クロレンド酸、ドデカクロロシクロオクタン等を挙げることができる。これらのうち分解開始温度が約230℃以上であるハロゲン系難燃剤が適当である。

【0021】これらの(ロ)ハロゲン系難燃剤は、

(イ)熱可塑性樹脂100重量部に対し、好ましくは5~60重量部、さらに好ましくは10~50重量部の範囲で用いられる。5重量部より少ないと熱可塑性樹脂に十分な難燃性が付与できない。一方60重量部より多く配合すると、機械的強度に問題が生じる恐れがあり、また経済的でもない。

【0022】本発明で用いる(ハ)難燃助剤としては、通常ハロゲン系難燃剤や水酸化マグネシウムの難燃助剤として使用されているものであればよく、例えば三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、四酸化アンチモン、十三酸化六アンチモン、結晶性アンチモン酸、アンチモン酸ナトリウム、アンチモン酸リチウム、アンチモン酸バリウム、硼酸亜鉛、錫酸亜鉛、塩基性モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム亜鉛、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄、赤リン、カーボンブラック等を例示できる。これらのうち三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、錫酸亜鉛または硼酸亜鉛が好ましい。

【0023】これらの(ハ)難燃助剤は(イ)熱可塑性樹脂100重量部に対し、好ましくは3~20重量部、さらに好ましくは5~15重量部の範囲で用いられる。3重量部より少ないと難燃効果が不十分であり、20重量部より多く配合しても難燃性が特に向上するわけでもないし、また経済的でもない。

【0024】本発明で用いる(ニ)シリコーンとして

は、例えばシリコーン樹脂、シリコーングリース、シリコーンゴム、シリコーン油を用いることができる。

(ニ)シリコーンは、(イ)熱可塑性樹脂100重量部に対し、好ましくは0.5~10重量部、さらに好ましくは1~5重量部の範囲で用いられる。0.5重量部より少ない配合ではドリップ防止効果が不十分である。

(ニ)シリコーンとしては、シリコーン樹脂またはシリコーングリースが好ましい。

【0025】本発明においては、ドリップ防止効果は、

(ホ)水酸化マグネシウムと(ニ)シリコーンの併用による相乗効果であると考えられるため、高価なシリコーンを10重量部より多く配合する必要はない。またシリコーンを10重量部より多く配合すると弾性率や引張強度、曲げ強度が低下して機械的強度に問題が生じる恐れがあり、またUL94V法試験においては、フレーミング時間が長くなりV-0、V-1、V-2の規格に入らなくなる問題が生じてくる場合がある。

【0026】本発明で用いる(ホ)水酸化マグネシウムは、粉末状であれば合成品、天然品の区別なく用いることができる。しかし、(ホ)水酸化マグネシウムは熱可塑性樹脂の成形性、成形品の機械的強度、および表面外観を良好に維持するためBET法で測定した比表面積が1~20m²/gで、かつマイクロトラック法による平均2次粒子径が0.2~6μmであるのが好ましい。この(ホ)水酸化マグネシウムが(イ)熱可塑性樹脂100重量部に対し、好ましくは5~30重量部、さらに好ましくは8~20重量部の範囲で用いられる。

【0027】(ホ)水酸化マグネシウムの配合量が5重量部より少ないと、熱可塑性樹脂のドリップ防止効果が不十分である。本発明でのドリップ防止効果は、シリコーンと水酸化マグネシウムの相乗効果であるため、30重量部より多い水酸化マグネシウムの配合は必要でなく、また30重量部より多い配合は熱可塑性樹脂の脆化を促進し、タフネスを低下するため好ましくない。また、該水酸化マグネシウムは表面処理されたものを用いてもよいし、表面処理されていないものを用いてもよい。しかし表面処理したものを使用するのが好ましい。

【0028】好ましく用いられる表面処理剤を以下に例示する。ステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸、パルミチン酸等の炭素数10以上の高級脂肪酸類およびそのアルカリ金属塩類、ビニルエトキシシラン、ビニルトリシラン(2-メトキシ)シラン、ガンマーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマーアミノプロピルトリメトキシシラン、ベーター(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ガンマーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマーメルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤類、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロフォスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチ

ルーアミノエチル)チタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート等のチタネート系カップリング剤類、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤類、オルトリン酸とステアリルアルコールとのモノ、またはジエステル、またはそれらの混合物であって、それらの酸、またはアルカリ金属塩、またはアミン塩等のリン酸エステル類、アミド結合脂肪族カルボン酸塩、アミド結合硫酸エステル塩、アミド結合スルホン酸塩、アミド結合アルキルアリルスルホン酸塩、ステアリルアルコール等の高級アルコールの硫酸エステル塩、ポリエチレングリコールエーテルの硫酸エステル塩、エステル結合硫酸エステル塩、エステル結合スルホン酸塩、エステル結合アルキルアリルスルホン酸塩、エーテル結合アルキルアリルスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤。

【0029】熱可塑性樹脂、ハロゲン系難燃剤、難燃助剤、シリコンおよび水酸化マグネシウムの配合方法には特別の制約はなく、これらを均一に混合できる手段であればいずれの手段をも採用できる。例えば上記成分および他の添加剤を予め混合した後、オープンロール、単軸または二軸押出機、バンバリーミキサー等によって熔融混練すればよい。得られた樹脂組成物の成形方法にも特別の制約はなく、例えば射出成形、押出成形、ブロー成形、プレス成形、回転成形、カレンダー成形、シートフォーミング成形等の成形方法が例示される。

【0030】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、通常添加される他の添加剤、補強剤、充填剤等を、

(イ)熱可塑性樹脂100重量部に対し、10重量部以下の範囲で加えることができ、これらの一部を次に例示する。酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、金属不活性化剤、架橋剤、着色剤、硬化剤、造核剤、発泡剤、脱臭剤、リトポン、クレー、木粉、ガラス繊維、フェライト、タルク、マイカ、ワラストナイト、炭酸カルシウム、繊維状水酸化マグネシウム、繊維状塩基性硫酸マグネシウム、金属繊維、金属粉末、珪酸カルシウム、珪藻土、珪砂、アルミナ、ガラス粉、グラファイト、黒鉛、炭化珪素、窒化珪素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、雲母、シラスバルーン、金属バルーン、ガラスバルーン、軽石、炭素繊維、グラファイト繊維、シリコンカーバイド繊維、アスベスト、ポリマーアロイ相溶化剤等の添加剤、充填剤、補強剤。

【0031】

【実施例】以下本発明を実施例を掲げて詳細に説明する。各例中の試験項目であるBET法比表面積、平均2次粒子径、難燃性、曲げ強度、曲げ弾性率および降伏点引張強度の測定方法を以下に説明する。

【0032】BET法比表面積：湯浅アイオニクス(株)の12検体全自動表面測定装置マルチソーブー12で測定した。

平均2次粒子径：Leed & Nortrup In

struments Company社のマイクロトラックを使用して測定した。

離型性：射出成形されたJISK7113の1号形引張試験片の金型からの離型性を調べた。判定は良(離型剤をスプレーしなくても問題なく離型する。)と不良(離型剤をスプレーしないと離型しにくい)の違いを調べた。

曲げ強度、曲げ弾性率：JISK 7203により測定した。状態調節は23℃±2℃、50%RHで行った。

降伏点引張強度：JISK 7113により測定した。状態調節は23℃±2℃、50%RHで行った。

難燃性：UL94VE法および下記の協和化学法により難燃テストを行った。

協和化学法：UL94VE法においてはテストピース最下部と脱脂綿の距離が30cmになっているが、この距離をそのままにした場合と5cmに変更した場合について以下の実験を行った。

【0033】第1回目の接炎でドリップのなかったテストピースについて、テストピースはそのままの状態第2回目の接炎を行った。第1回目の接炎でドリップが生じたテストピースについては、テストピースは吊り下げたまま、テストピースの最上部から12cmの位置をハサミで切断し、第2回目の接炎をテストピースの垂直下より始めた。それでもドリップしそうになり溶融物がブンゼンバーナーの管の中に入りそうになった場合は、UL94VE法に準拠し、ブンゼンバーナーを移動させた。それ以外は全てUL94VE法と同じ方法で行った。

【0034】ただし判定表示方法においてはUL94VE法においてV-0に相当するものをK-0、V-1に相当するものをK-1、V-2に相当するものをK-2と表示したが、ドリップの有無の違いによりさらに以下の様に詳しく表示した。UL94VE法の試験結果についても以下の表示をした。ドリップせずに消火した試験結果については、そのままV-0、V-1、K-0、K-1とし、ドリップして消火し綿発火のなかった試験結果についてはV-0※、V-1※、K-0※、K-1※の様に※印を付けた。テストピースがドリップして消火し、綿発火を生じた試験結果についてはV-2、K-2と表示した。上記のいずれにも該当しないものは規格外と表示した。

【0035】実施例1および比較例1～5：表1の各配合材をそれぞれの組成比で予め混合し二軸押し出し機を用いて200℃で熔融混練し、ペレットを得た。このペレットを真空乾燥機を用いて、60℃で16時間乾燥した後射出成形し、表2試験用の各テストピースを得た。ポリスチレンはハイインパクトポリスチレンを使用し、実施例1および比較例1～5で用いたものは全て同じものである。ハロゲン系難燃剤としては、エチレンビスペンタブロモジフェニルを共通して使用した。

【0036】難燃剤としては日本精鉱（株）の三酸化アンチモン、（アトックスB）を共通して使用した。シリコーンとしては東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）のシリコーン樹脂パウダー（DC4-7081）を共通して使用した。水酸化マグネシウムは合成品でBET法比表面積 $6.0\text{m}^2/\text{g}$ 、マイクロトラック法平均

2次粒子径 $0.8\mu\text{m}$ のものを水酸化マグネシウム100重量部に対して3重量部のステアリン酸ソーダで表面処理したものを共通して使用した。難燃性、離型性、機械的強度の試験結果を表2に示す。

【0037】

【表1】

| | ポリスチレン | 難燃剤 エチレンビスベンタ プロモジフェニル | 難燃剤 三酸化アンチモン | シリコーン | 水酸化 マグネシウム |
|-------|--------|------------------------------|-----------------|-------|---------------|
| 実施例 1 | 100 | 16 | 6 | 1 | 15 |
| 比較例 1 | 100 | 16 | 6 | 0 | 0 |
| " 2 | 100 | 16 | 6 | 1 | 0 |
| " 3 | 100 | 16 | 6 | 15 | 0 |
| " 4 | 100 | 16 | 6 | 0 | 15 |
| " 5 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |

【0038】

【表2】

| | 難燃テスト | | | 離型性 | 曲げ強度 kgf/mm ² | 曲げ弾性率 kgf/mm ² | 降伏点 引張強度 kgf/mm ² |
|-------|-----------------------|--|---------------------------------------|-----|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| | UL94VE 1/16インチ | 協和化学法難燃テスト | | | | | |
| | | ドリップできる 距離が30cm でのテスト 1/16インチ | ドリップできる 距離が5cm でのテスト 1/16インチ | | | | |
| 実施例 1 | V-0 | K-0 | K-0 | 良 | 5.75 | 314 | 3.30 |
| 比較例 1 | V-0※ | K-2 | K-2 | 不良 | 5.72 | 256 | 3.42 |
| ” 2 | V-0※ | K-2 | K-2 | 良 | 5.78 | 252 | 3.35 |
| ” 3 | 規格外 | 規格外 | 規格外 | 良 | 4.39 | 187 | 2.65 |
| ” 4 | V-0※ | K-2 | K-2 | 不良 | 5.77 | 319 | 3.33 |
| ” 5 | 規格外 | 規格外 | 規格外 | 不良 | 5.98 | 233 | 3.61 |

【0039】実施例2～3および比較例6～7

表3の各配合材をそれぞれの組成比で予め混合し、二軸押し出し機を用いて 230°C で熔融混練し、ペレットを得た。このペレットを熱風乾燥機を用いて 120°C で2時間乾燥した後射出成形し、表4試験用の各テストピースを得た。ポリプロピレンは射出グレード品、ハロゲン系難燃剤はエチレンビスベンタプロモジフェニル、難燃剤は日本精鉱（株）の三酸化アンチモン、（アトックスB）、シリコーンは東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）のシリコーン樹脂パウダー（DC4-7081）を共通して使用した。

【0040】実施例2の水酸化マグネシウムは合成品で

BET比表面積 $15.2\text{m}^2/\text{g}$ 、マイクロトラック法平均2次粒子径 $0.4\mu\text{m}$ で、水酸化マグネシウム100重量部に対し3.0重量部のイソプロピル・トリイソステアロイル・チタネートで表面処理されたものを使用した。実施例3の水酸化マグネシウムは天然品でBET比表面積 $3.2\text{m}^2/\text{g}$ 、マイクロトラック法平均2次粒子径 $5.1\mu\text{m}$ で、水酸化マグネシウムに対して2%のジステアリルアルコールリン酸エステルジエタノールアミン塩で表面処理されたものを使用した。難燃性、離型性、機械的強度の試験結果を表4に示す。

【0041】

【表3】

| | ポリプロピレン | 難燃剤 エチレンビスベンタ ブロモジフェニル | 難燃助剤 三酸化アンチモン | シリコーン | 水酸化 マグネシウム |
|-------|---------|------------------------------|------------------|-------|---------------|
| 実施例 2 | 100 | 39 | 13 | 1 | 10 |
| " 3 | 100 | 39 | 13 | 5 | 10 |
| 比較例 6 | 100 | 39 | 13 | 0 | 0 |
| " 7 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |

【0042】

【表4】

| | 難燃テスト | | | | 離型性 | 曲げ強度 kgf/mm ² | 曲げ弾性率 kgf/mm ² | 降伏点 引張強度 kgf/mm ² |
|-------|--------|--|---------------------------------------|----|------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| | UL94VE | 協和化学法難燃テスト | | | | | | |
| | | ドリップできる 距離が30cm でのテスト 1/16インチ | ドリップできる 距離が5cm でのテスト 1/16インチ | | | | | |
| 実施例 2 | V-0 | K-0 | K-0 | 良 | 3.75 | 198 | 2.36 | |
| " 3 | V-0 | K-0 | K-0 | 良 | 3.51 | 157 | 2.22 | |
| 比較例 6 | V-1※ | K-2 | K-2 | 不良 | 3.79 | 163 | 2.38 | |
| " 7 | 規格外 | 規格外 | 規格外 | 良 | 3.92 | 150 | 2.88 | |

【0043】実施例4および比較例8、9

表5の各配合材を予めそれぞれの組成比で混合し、単軸押し出し機を用いて220℃で熔融混練し、ペレットを得た。このペレットを真空乾燥機を用いて60℃で16時間乾燥した後、射出成形し、表6試験用の各テストピースを得た。ABS樹脂は耐衝撃グレード、ハロゲン系難燃剤はデカブロモジフェニルオキシド、難燃助剤は日本精鉱(株)の三酸化アンチモン(アトックスS)、シリコーンは東芝シリコーンのシリコーングリース(XR39-A6808)を使用した。

【0044】実施例4の水酸化マグネシウムは合成品でBET比表面積5.6m²/g、マイクロトラック法平均2次粒子径0.8μmで、水酸化マグネシウム100重量部に対し0.5重量部のオレイン酸ソーダで表面処理した後、1.5重量部のγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランで再表面処理したものをを使用した。難燃性、離型性、機械的強度を表-6に示す。

【0045】

【表5】

| | ABS樹脂 | 難燃剤 デカブロモジフェニル オキシド | 難燃助剤 三酸化アンチモン | シリコーン | 水酸化 マグネシウム |
|-------|-------|---------------------------|------------------|-------|---------------|
| 実施例 4 | 100 | 16 | 6 | 2 | 10 |
| 比較例 8 | 100 | 16 | 6 | 0 | 0 |
| " 9 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |

【0046】

【表6】

| | 難燃テスト | | | 離型性 | 曲げ強度 kgf/mm ² | 曲げ弾性率 kgf/mm ² | 降伏点 引張強度 kgf/mm ² |
|-------|--------|--|---------------------------------------|-----|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| | UL94VE | 協和化学法難燃テスト | | | | | |
| | | ドリップできる 距離が30cm でのテスト 1/12インチ | ドリップできる 距離が5cm でのテスト 1/12インチ | | | | |
| 実施例 4 | V-1 | K-1 | K-1 | 良 | 6.72 | 330 | 4.01 |
| 比較例 8 | 規格外 | 規格外 | 規格外 | 不良 | 6.79 | 268 | 4.12 |
| " 9 | 規格外 | 規格外 | 規格外 | 不良 | 7.23 | 245 | 4.32 |

【0047】実施例5および比較例10～11
表7の各配合材を予めそれぞれの組成比で混合し、単軸押し出し機を用いて220℃で溶融混練し、ペレットを得た。このペレットを真空乾燥機を用いて60℃で16時間乾燥した後、射出成形し、表8試験用の各テストピースを得た。

【0048】高密度ポリエチレンは射出成形用グレード、ハロゲン系難燃剤はテトラプロモビスフェノールAビス（ア릴エーテル）、難燃助剤は日本精鉱（株）の三酸化アンチモン（アトックスB）、シリコーンは東レ

・ダウコーニング・シリコーン（株）のシリコーン樹脂パウダー（DC4-7081）を使用した。実施例5の水酸化マグネシウムは合成品でBET比表面積4.8m²/g、マイクロトラック法平均2次粒子径0.9μmで、水酸化マグネシウム100重量部に対し2重量部のエルカ酸ソーダで表面処理されたものを用いた。難燃性、離型性、機械的強度の試験効果を表8に示す。

【0049】

【表7】

| | 高密度 ポリエチレン | 難燃剤 テトラプロモビス フェノールAビス (ア릴エーテル) | 難燃助剤 三酸化アンチモン | シリコーン | 水酸化 マグネシウム |
|--------|---------------|---|------------------|-------|---------------|
| 実施例 5 | 100 | 48 | 16 | 2 | 10 |
| 比較例 10 | 100 | 48 | 16 | 0 | 0 |
| " 11 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |

【0050】

【表8】

| | 難燃テスト | | | 離型性 | 曲げ強度 kgf/mm ² | 曲げ弾性率 kgf/mm ² | 降伏点 引張強度 kgf/mm ² |
|--------|--------|--|---------------------------------------|-----|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| | UL94VE | 協和化学法難燃テスト | | | | | |
| | | ドリップできる 距離が30cm でのテスト 1/16インチ | ドリップできる 距離が5cm でのテスト 1/16インチ | | | | |
| 実施例 5 | V-0 | K-0 | K-0 | 良 | 2.28 | 165 | 2.36 |
| 比較例 10 | V-0※ | K-2 | K-2 | 不良 | 2.31 | 134 | 2.42 |
| " 11 | 規格外 | 規格外 | 規格外 | 良 | 2.56 | 120 | 2.95 |

【0051】実施例6および比較例12、13
表9の各配合材をそれぞれの組成比で混合し、二軸押し出し機を用いて280℃で溶融混練し、ペレットを得た。このペレットを真空乾燥機を用いて120℃で5時間乾燥した後、射出成形し、表10試験用の各テストピースを得た。

【0052】ナイロン6は射出成形用グレード、ハロゲン系難燃剤はパークロロペンタシクロデカン、難燃助剤

は日本精鉱（株）の三酸化アンチモン（アトックスS）、および平均二次粒子径2.5μmの錫酸亜鉛、シリコーンは東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）のシリコーン樹脂パウダー（DC4-7081）を使用した。実施例6の水酸化マグネシウムは合成品でBET比表面積4.3m²/g、マイクロトラック法平均2次粒子径1.0μmで、水酸化マグネシウム100重量部に対し0.5重量部のオレオイルザルコシンのナトリウム

塩で表面処理したものをを用いた。難燃性、離型性、機械的強度を表10に示す。

【0053】

【表9】

| | ナイロン6 | 難燃剤 パークロロベンタ シクロデカン | 難燃助剤 a: 錫酸亜鉛 b: 三酸化アンチモン | シリコーン | 水酸化 マグネシウム |
|--------|-------|---------------------------|--------------------------------|-------|---------------|
| 実施例 6 | 100 | 18 | a: 6, b: 2 | 2 | 10 |
| 比較例 12 | 100 | 18 | a: 6, b: 2 | 0 | 0 |
| " 13 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |

【0054】

【表10】

| | 難燃テスト | | | 離型性 | 曲げ強度 kgf/mm ² | 曲げ弾性率 kgf/mm ² | 降伏点 引張強度 kgf/mm ² |
|--------|--------|--|---------------------------------------|-----|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| | UL94VE | 協和化学法難燃テスト | | | | | |
| | | ドリップできる 距離が30cm でのテスト 1/16インチ | ドリップできる 距離が5cm でのテスト 1/16インチ | | | | |
| 実施例 6 | V-0 | K-0 | K-0 | 良 | 6.12 | 172 | 4.32 |
| 比較例 12 | V-0※ | K-2 | K-2 | 不良 | 6.15 | 140 | 4.38 |
| “ 13 | 規格外 | 規格外 | 規格外 | 不良 | 6.51 | 120 | 5.12 |

【0055】以上実施例1～6においては、UL94VEおよび協和化学法難燃テストのいずれにおいても、信頼性の高いドリップのないV-0、V-1、K-0、K-1の試験結果が得られた。また離型性も良好で、曲げ強度、曲げ弾性率、降伏点引張強度等の機械的強度にも問題がなかった。一方比較例1～13においては、上記測定項目のいずれかが不良であった。

【0056】なお、実施例1～6および比較例1～13の各例においては、各熱可塑性樹脂100重量部に対し、錫マレート（日東化成製TVS#8813）、ハイドロタルサイト（協和化学製DHT-4A）、ステアリ

ン酸亜鉛（正同化学製）、イルガノックス1010（チバガイギー製）、サノールLS770（チバガイギー製）がそれぞれ0.5重量部ずつ共通して添加してある。

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、ドリップせずに消火することをもって難燃性に高い信頼度が付与され、成形時の離型性が良く、ベースレジンに比べて弾性率が向上し、引張強度や曲げ強度があまり低下せずしかも経済的な難燃性熱可塑性樹脂組成物が提供される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

C O 8 L 83:04)

JP-A-10-204298

[Title of the Invention]

NONFLAMMABLE THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

[Abstract]

[Object]

To provide a nonflammable thermoplastic resin composition extinguishable without dripping, having high reliability of flame retarding property, excellent in release property at the time of molding, and giving a molded product with little physical property deterioration and to provide a molded product from the composition.

[Solving Means]

The nonflammable thermoplastic resin composition comprises practically (A) a thermoplastic resin 100 parts by weight, (B) a halogen type flame retardant 5 to 60 parts by weight, (C) a flame retardation aid 3 to 20 parts by weight, (D) silicone 0.5 to 10 parts by weight, and (E) magnesium hydroxide 5 to 30 parts by weight and the molded product is produced from the nonflammable thermoplastic resin composition.

[Claims]

[Claim 1]

A nonflammable thermoplastic resin composition comprising practically (A) a thermoplastic resin 100 parts by weight, (B) a halogen type flame retardant 5 to 60 parts by weight, (C) a flame retardation aid 3 to 20 parts by weight, (D) silicone 0.5 to 10 parts by weight, and (E) magnesium hydroxide 5 to 30 parts by weight.

[Claim 2]

The nonflammable thermoplastic resin composition according to claim 1, wherein (E) magnesium hydroxide has a specific surface area 1 to 20 m²/g measured by BET method and an average secondary particle diameter of 0.2 to 6.0 μm measured by Microtrack method.

[Claim 3]

The nonflammable thermoplastic resin composition according to claim 1, wherein (E) magnesium hydroxide is surface treated with at least one surface treatment agent selected from higher fatty acids, titanate coupling agents, silane coupling agents, aluminate coupling agents, phosphoric acid esters of polyhydric alcohol and fatty acids, and anionic surfactants.

[Claim 4]

A molded body obtained by molding the nonflammable thermoplastic resin composition according to claim 1.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The invention relates to a nonflammable thermoplastic resin composition. More particularly, the invention relates to a nonflammable thermoplastic resin composition having high reliability to the flame retarding property and the good releasing property at the time of molding. The invention also relates to a nonflammable thermoplastic resin composition which gives a molded body with improved elasticity relatively to that of a base resin and a slight decrease of the tensile strength and bending strength.

[0002]

[Prior Art]

As the method for making thermoplastic resins nonflammable, methods of using halogen type flame retardants and antimony oxide in combination and using metal hydroxides have been known well. The combination use of the halogen type flame retardants and antimony oxide can achieve V-0 and V-1 by UL 94VE method, however since dripping occurs, the reliability of the evaluation of the non-flammability is insufficient. Further, since the releasing property of the compositions at the time of molding is inferior, it is required to spray or apply releasing materials to the molds frequently at the time of molding. Therefore, the molding

work becomes troublesome and problems that the molded products are not released from molds are caused.

[0003]

On the other hand, since metal hydroxides have low flame retarding efficiency per unit weight, they have to be added in a high concentration in order to obtain the aimed flame retarding effect. The high concentration addition sometimes results in considerable deterioration of the mechanical strength, the outer appearance or the processibility depending on the types of resins and therefore, the practical application is limited only to some fields from a technological viewpoint. Accordingly, nonflammable thermoplastic resin compositions containing halogen type flame retardants and having high strength, high non-flammability, and good outer appearance have still been needed from social and technological viewpoint.

[0004]

However, with respect to the nonflammable thermoplastic resin compositions containing halogen type flame retardants, the following questions and problems in the non-flammability and the non-flammability evaluation tests have been pointed out. Commercialized nonflammable thermoplastic resin compositions made nonflammable using halogen type flame retardants by conventional techniques so as to satisfy V-0 or V-1 by UL 94VE test are dripped but

do not cause cotton firing to pass V-0 and V-1 standards.

[0005]

However, the test has a serious defect in the checking method of confirming the occurrence of cotton firing and the determination results by the test are often doubtful. That is, when flames of a Bunsen burner are brought into contact with test specimens, the test specimens which are dripping are melted while firing and their melt tend to drop into the tube of the Bunsen burner. If the flames are continuously brought into contact with the specimens while the position of the Bunsen burner being kept as it is, the melt firing so fiercely as to ignite even degreased cotton 30 cm under the flames drops into the tube of the Bunsen burner but dose not drop on the degreased cotton and thus does not cause cotton firing.

[0006]

Accordingly, in UL 94 VE test, flames are brought into contact with test specimens while the Bunsen burner is slanted to the extent of 45° degree so as to prevent the melt from dropping into the Bunsen burner and the Bunsen burner is to be moved quickly. However, to carry out flame contacting with test specimens carefully so as to prevent the melt from dropping into the tube of the Bunsen burner, the Bunsen burner has to be taken away from test specimens before about 0.2 to several seconds from starting of the

dropping of the melt.

[0007]

During such a short time, the flames of the firing melt are expanded or shrunk or extinguished. That is, by the method, the melt which previously becomes scarcely ignitable is dripped and dropped on the degreased cotton and therefore, cotton firing is not caused in some cases. Accordingly, even compositions which are regarded as qualified compositions satisfying the V-0 or V-1 standards by the UL 94 VE, many skilled persons still doubt the results.

[0008]

Further, test specimens which drip in the first flame contacting become like strings as if the lower parts of the test specimens are dripping like drips of thick malt syrup to make it impossible to carry out the flame contacting of the second time from right under the test specimens. However, flame contacting in UL 94 VE is to be carried out, while ignoring such a sting-forming problem.

[0009]

Therefore, with respect to test specimens which become like such strings by the first flame contacting, the UL 94 VE test method is modified in such a manner that while being hung down, the test specimens are cut at a point about 12 cm from the highest parts by a pair of scissors and the second flame contacting is carried out vertically immediately under

the test pieces and consequently, some of specimens which pass V-0 or V-1 standards in the UL 94 VE method are dripped and cause cotton firing by the drips generated by the second flame contacting and many are found satisfying V-2.

[0010]

Further, in the UL 94 VE method, the distance from the points of the test specimens for flame contacting to the degreased cotton is determined to be 30 cm and there is another problem that rather many products of nonflammable thermoplastic resin compositions passing V-0 or V-1 cause cotton firing if the distance is narrowed to a half, 15 cm, or shorter and are graded to the inferior grade V-2. As described, even compositions which are said to pass V-0 or V-1 in the present UL 94 VE method are dripped and rather inferior in the reliability of the non-flammability and as a result, it has been required to develop nonflammable thermoplastic resin compositions which are not dripped and extinguished with high determination reliability.

[0011]

Japanese Patent Application Publication No. 7-119324 proposes nonflammable polyolefin type resin compositions with improved scratching and whitening preventive properties and comprising polyolefin type resin and olefin polymers modified with unsaturated carboxylic compounds or their derivatives 100 parts by weight in total, a flame

retardant 5 to 200 parts by weight, and a scratching and whitening preventing agent such as silicone 0.05 to 200 parts.

[0012]

In Examples described in the patent, resin compositions containing magnesium hydroxide or aluminum hydroxide as a flame retardant 120 parts by weight and a scratching and whitening preventing agent such as silicone 0.5 to 6.0 parts by weight in EVA or EEA resin 96 parts by weight and maleic acid-modified ethylene-butene copolymer 6 parts by weight in total 100 parts by weight are shown, however no example using a halogen type flame retardant, a flame retardation aid, magnesium hydroxide, and silicone in combination is shown.

[0013]

Further, the proposed invention of the patent defines the use range of the inorganic flame retardant such as magnesium hydroxide from 30 to 200 parts by weight to 100 parts by weight of resin components and with respect to the non-flammability, only the numeral values of the oxygen indexes are shown in Examples, but no description of dripping in UL 94 VE method is given.

[0014]

[Problems to be Solved by the Invention]

The invention aims to solve the problems of

conventional techniques, that is, nonflammable thermoplastic resin compositions made nonflammable by using halogen type flame retardants and flame retardation aids in combination. That is, the invention aims to provide a nonflammable thermoplastic resin composition extinguishable without dripping, having high reliability of flame retarding property and improved elasticity as compared with that of base resin, excellent in release property at the time of molding, and scarcely decreasing the tensile strength and bending strength.

[0015]

[Means for Solving the Problems]

Inventors have found that it is possible to provide a nonflammable thermoplastic resin composition extinguishable without dripping, having high reliability of flame retarding property and improved elasticity as compared with that of base resin, excellent in release property at the time of molding, and scarcely decreasing tensile strength and bending strength little physical property deterioration by combining (A) a thermoplastic resin, (B) a halogen type flame retardant, (C) a flame retardation aid, (D) silicone, and (E) magnesium hydroxide and specifying the mixing ratios of these components and accordingly have accomplished the invention.

[0016]

Accordingly, the invention provides a nonflammable thermoplastic resin composition comprising practically (A) a thermoplastic resin 100 parts by weight, (B) a halogen type flame retardant 5 to 60 parts by weight, (C) a flame retardation aid 3 to 20 parts by weight, (D) silicone 0.5 to 10 parts by weight, and (E) magnesium hydroxide 5 to 30 parts by weight.

[0017]

In the case of combinations of (A), (B) and (C) according to conventional techniques, dripping takes place in the non-flammability test and there is another problem that in the form of a molded body, the molded product has an inferior releasing property from a mold. In the case of combinations of (A), (B), (C) and (D) to prevent the dripping, a large quantity of costly silicone has to be added and it is not economical and moreover, the addition in a large quantity of silicone results in not only deterioration of the elasticity, tensile strength, and bending strength but also prolongation of the flaming duration in the non-flammability test and thus the non-flammability is adversely deteriorated. In the case of combinations of (A), (B), (C) and (E), there occurs a problem that the releasing property is further deteriorated than the case of combinations of (A), (B) and (C) and the dripping prevention effect is slight.

[0018]

It is required to combine all of the components (A), (B), (C), (D) and (E) at specified ratios to provide a nonflammable thermoplastic resin composition extinguishable without dripping, having improved elasticity as compared with that of base resin, scarcely decreasing tensile strength and bending strength little physical property deterioration, and economical.

[0019]

Examples of (A) the thermoplastic resin are polypropylene, copolymers of propylene and other α -olefins; polystyrene type resins such as polystyrene, ABS resin, and AS resin; polyamide type resins such as nylon-6 and nylon 6-6; polyethylene and copolymers of ethylene and other α -olefins; EVA resin; EEA resin; EMA resin; polyacetal; polyester type resins such as PET and PBT; polyurethanes; acryl resin; polyimide; polyamide imide; polyvinyl chloride, polyethylene chloride; polycarbonate; polyvinyl alcohol; polyvinylidene chloride; polyvinyl butyral; polyvinyl formal; polyvinyl acetate; polyether chloride; cellulose; phenoxy resin; and fluoro resin; and it is not limited to these examples if it is a thermoplastic resin. Among them, preferable examples are polystyrene type resin such as polystyrene and ABS resin; polyolefin type resin such as polypropylene and polyethylene; and polyamide resin such as nylon 6.

[0020]

Examples of (B) the halogen type flame retardant are ethylenebis(pentabromodiphenyl), tetrabromobisphenol A-bis(2,3-dibromopropylether), decabromodiphenyl oxide, octabromodiphenyl oxide, pentabromodiphenyl oxide, tetrabromobisphenol A, tetrabromobisphenol A-bis(2-hydroxyether), tetrabromobisphenol A-bis(ally ether), hexabromocyclodecane, bis(tribromophenoxy)ethane, tetrabromobisphenol A epoxy oligomer, tetrabromobisphenol A carbonate oligomer, ethylenebis(tetrabromophthalimide), poly(dibromophenylene oxide), 2,4,6-tribromophenol, tetrabromobisphenol A-bis(acrylate), tetrabromophthalic anhydride, tetrabromophthalate diol, 2,3-dibromopropanol, tribromostyrene, tetrabromophenylmaleimide, poly(pentabromobenzyl) acrylate, tris(tribromoneopentyl) phosphate, tris(dibromophenyl) phosphate, tris(tribromophenyl) phosphate, chlorinated paraffin, perchlorocyclopentadecane, tetrachlorophthalic anhydride, chlorendic acid, and dodecachlorocyclooctane. Among them, those having decomposition starting temperature about 230°C or higher may be suitable for the halogen type flame retardant.

[0021]

These (B) halogen type flame retardants are added in an amount of preferably 5 to 60 parts by weight and more

preferably 10 to 50 parts by weight to 100 parts by weight of (A) the thermoplastic resin. If the amount is less than 5 parts by weight, the thermoplastic resin cannot be provided with a sufficient flame retarding property. On the other hand, if the addition amount exceeds 60 parts by weight, mechanical strength may become a problem and also it is not economical.

[0022]

As (C) the flame retardation aid, those which are commonly used as flame retardation aids for halogen type flame retardants and magnesium hydroxide can be used and examples of them are antimony trioxide, antimony pentoxide, antimony tetraoxide, hexaantimony tridecaoxide, crystalline antimonite acid, sodium antimonate, lithium antimonate, barium antimonate, zinc borate, zinc stannate, basic zinc molybdate, calcium zinc molybdate, molybdenum oxide, zirconium oxide, zinc oxide, iron oxide, red phosphorus, and carbon black. Among them, antimony trioxide, antimony pentoxide, zinc stannate, or zinc borate is preferable.

[0023]

These (C) flame retardation aids are added in an amount of preferably 3 to 20 parts by weight and more preferably 5 to 15 parts by weight to 100 parts by weight of (A) the thermoplastic resin. If the amount is less than 3 parts

by weight, the flame retarding effect is insufficient. On the other hand, if the addition amount exceeds 20 parts by weight, the flame retarding property is not particularly improved and also it is not economical.

[0024]

As (D) the silicone to be used in the invention, silicone resin, silicone grease, silicone rubber, and silicone oil can be used. The (D) silicone may be added in an amount of preferably 0.5 to 10 parts by weight and more preferably 1 to 5 parts by weight to 100 parts by weight of (A) the thermoplastic resin. If the amount is less than 0.5 parts by weight, the dripping prevention effect is insufficient. As (D) the silicone, silicone rubber or silicone grease is preferable.

[0025]

In the invention, since it is supposed that the dripping prevention effect is attributed to the synergistic effect of use of (E) magnesium hydroxide and (D) the silicone in combination, costly silicone is no need to be added more than 10 parts by weight. On the other hand, if the silicone is added more than 10 parts by weight, the flexural modulus, the tensile strength, and the bending strength may be decreased to result in problems in the mechanical strength and in the UL 94 VE test, flaming time is prolonged to make it impossible to satisfy the V-0, V-1, and V-2 standards

in some cases.

[0026]

Any kind of magnesium hydroxide can be used as (E) magnesium hydroxide to be used in the invention regardless of synthetic or natural compound if it is powder. However, (E) magnesium hydroxide is preferable to have a specific surface area of 1 to 20 m²/g measured by BET method and an average secondary particle diameter of 0.2 to 6 µm measured by a micro track method to keep the formability of the thermoplastic resin, the mechanical strength and the outer appearance of the molded product. This (E) magnesium hydroxide is added in an amount of preferably 5 to 30 parts by weight and more preferably 8 to 20 parts by weight to 100 parts by weight of (A) the thermoplastic resin.

[0027]

If the addition amount of (E) magnesium hydroxide is less than 5 parts by weight, the dripping prevention effect of the thermoplastic resin is insufficient. Since the dripping prevention effect in the invention is attributed to the synergistic effect of use of the silicone and magnesium hydroxide in combination, it is no need to add magnesium hydroxide in an amount more than 30 parts by weight. Further, its addition in an amount more than 30 parts by weight promotes brittleness of the thermoplastic resin and deteriorates the toughness and therefore it is not preferable. Further,

magnesium hydroxide may be used with or without surface treatment. However it is preferable to be used with surface treatment.

[0028]

Preferable examples of the surface treatment agent to be used are higher fatty acids with 10 or more carbon atoms such as stearic acid, oleic acid, erucic acid, and palmitic acid and their alkali metal salts; silane coupling agents such as vinylmethoxysilane, vinyltris(2-methoxy)silane, γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, γ -aminopropyltrimethoxysilane, β -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane, γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane, and γ -mercaptopropyltrimethoxysilane; titanate type coupling agents such as isopropyltriisostearoyl titanate, isopropyltris(dioctyl pyrophosphate) titanate, isopropyltri(N-aminoethyl-aminoethyl) titanate, and isopropyltridecylbenzenesulfonyl titanate; aluminum type coupling agents such as acetoalkoxy aluminum diisopropylate; and anionic surfactants such as phosphoric acid esters such as mono- and di-esters of orthophosphoric acid and stearyl alcohol, their mixtures, acids, alkali metal salts, and ammine salts of these esters, aliphatic carboxylic acid salts having amido bonds, sulfuric acid ester salts

having amido bonds, sulfonic acid salts having amido bonds, alkylallylsulfonic acid salts having amido bonds, sulfuric acid esters with higher alcohols such as stearyl alcohol, sulfuric acid ester salts with polyethylene glycol ethers, sulfuric acid esters having ester bonds, sulfonic acid salts having ester bonds, alkylallylsulfonic acid salts having ester bonds, and alkylallylsulfonic acid salts having ether bonds.

[0029]

The mixing method of the thermoplastic resin, the halogen type flame retardant, the flame retardation aid, silicone, and magnesium hydroxide is not particularly limited and any means may be employed if it can evenly mix them. For example, the above-mentioned components and other additives may be mixed previously and then the obtained mixture may be melted and kneaded by an open roll or a uniaxial or biaxial extruder, or a Bumbury's mixer. The molding method of the obtained resin composition is not particularly limited and injection molding, extrusion molding, blow molding, press molding, rotary molding, calender molding, sheet forming and the like can be exemplified.

[0030]

The nonflammable thermoplastic resin composition of the invention may contain a reinforcing agent, a filler or the like, other than the common additives to be added, in

an amount of 10 parts by weight or less in 100 parts by weight of (A) the thermoplastic resin. Some examples are additives, fillers, and reinforcing agents such as an antioxidant, a UV absorbent, a photostabilizer, a heat stabilizer, a metal inactivation agent, a cross-linking agent, a coloring agent, a curing agent, a nucleating agent, a foaming agent, a deodorant, lithopone, clay, wood powder, glass fiber, ferrite, talc, mica, wallastonite, calcium carbonate, fibrous magnesium hydroxide, fibrous basic magnesium sulfate, metal fiber, metal powder, calcium silicate, diatomaceous earth, silica sand, alumina, glass powder, graphite, silicon carbide, silicon nitride, boron nitride, aluminum nitride, mica-group mineral, Shirasu balloon, metal balloon, glass balloon, pumice, carbon fiber, graphite fiber, silicon carbide fiber, asbestos, and an agent for polymer-alloy compatibility.

[0031]

[Examples]

Hereinafter, the invention will be described in details with reference to Examples. The measurement methods of the respective test items in Examples such as the BET specific surface area, the average secondary particle diameter, the flame retarding property, the bending strength, the flexural modulus, the yield point tensile strength will be described below.

[0032]

BET specific surface area: measurement was carried out by using a 12-sample full-automatic measurement apparatus Multisorb-12 manufactured by Yuasa Ionics Co., Ltd.

Average secondary particle diameter: measurement was carried out by using a micro track manufactured by Leed & Nortrup Instruments Company.

Releasing property: the releasing property of a No. 1 tensile test specimen obtained by injection molding according to JIS K7113 was investigated. Evaluation was carried out based on "good" (releasing with no trouble and no need of spraying a releasing agent) and "poor" (releasing with difficulty if a releasing agent was not sprayed).

Bending strength and Flexural modulus: measurement was carried out according to JIS K 7203 in conditions of $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ and 50% RH.

Yield point tensile strength: measurement was carried out according to JIS K 7113 in conditions of $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ and 50% RH.

Flame retarding property: the non-flammability test was carried out by UL 94 VE method and a Kyowa Chemical method. Kyowa Chemical method: experiments were carried out as follows while the distance of the lowest point of a test specimen and a degreased cotton was kept to be 30 cm as it was in UL 94 VE method and to be 5 cm.

[0033]

With respect to a test specimen which was not dripped in the first flame contacting, the test specimen was subjected to the second flame contacting as it was. With respect to a test specimen which was dripped in the first flame contacting, the test specimen was subjected to the second flame contacting from immediately under it while the test specimen was hung down as it was and cut at the point of 12 cm from the highest part. In the case a melt of a test specimen which was almost dripped and entered into the Bunsen burner, though, the Bunsen burner was moved according to UL 94 VE method. The test was carried out in the same manner as UL 94 VE method, except the way as described above.

[0034]

With respect to the judgment display methods, K-0 was marked to specimens satisfying V-0 in UL 94 VE method, K-1 to specimens satisfying V-1, and K-2 to specimens satisfying V-2 and based on the difference of the occurrence of dripping, detailed results were shown as follows. The test results of UL 94 VE method were also shown as follows. The test results of specimens which were extinguished without dripping were marked with V-0, V-1, K-0, and K-1 and test results of specimens which were dripped and extinguished and did not cause cotton flaming were marked with * as V-0*, V-1*, K-0*, and K-1* and the test results of specimens which

were dripped and extinguished and caused cotton flaming were marked with V-2 and K-2. Those which were found out of the above-mentioned criteria were shown as out of standards.

[0035]

Example 1 and Comparative Examples 1 to 5:

The respective components shown in Table 1 at the respective composition ratios were previously mixed and melted and kneaded at 200°C by a biaxial extruder to obtain pellets. The pellets were dried at 60°C for 16 hours by a vacuum drier and then injection-molded to obtain the respective test specimens for the test shown in Table 2. As the polystyrene, high impact polystyrene was used same in Example 1 and Comparative Examples 1 to 5. As the halogen type flame retardant, ethylenebis(pentabromodiphenyl) was used in common.

[0036]

As the flame retardation aid, antimony trioxide (ATOX B) manufactured by Nippon Mine Refining Co., Ltd. was used in common. As silicone, a silicon resin powder (DC 4-7081) manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. was used in common. As magnesium hydroxide, a synthesized product of magnesium hydroxide having a specific surface area of 6.0 m²/g measured by BET method and an average secondary particle diameter of 0.8 μm measured by micro track method and surface-treated with sodium stearate at ratio

of magnesium hydroxide 100 parts by weight to sodium stearate 3 parts by weight was used in common. The test results of the non-flammability, the releasing property, and the mechanical strength are shown in Table 2.

[0037]

[Table 1] (omitted)

[0038]

[Table 2] (omitted)

[0039]

Examples 2 and 3 and Comparative Examples 6 and 7:

The respective components shown in Table 3 at the respective composition ratios were previously mixed and melted and kneaded at 230°C by a biaxial extruder to obtain pellets. The pellets were dried at 120°C for 2 hours by a hot air drier and then injection-molded to obtain the respective test specimens for the test shown in Table 4. As the polypropylene, injection graded products; as the halogen type flame retardant, ethylenebis(pentabromodiphenyl) was used in common. As the flame retardation aid, antimony trioxide (ATOX B) manufactured by Nippon Mine Refining Co., Ltd. was used in common: as silicone, a silicon resin powder (DC 4-7081) manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. was used in common.

[0040]

The magnesium hydroxide used in Example 2 was a synthesized product of magnesium hydroxide having a specific surface area of $15.2 \text{ m}^2/\text{g}$ measured by BET method and an average secondary particle diameter of $0.4 \text{ }\mu\text{m}$ measured by micro track method and surface-treated with isopropyl-triisostearoyl titanate at ratio of magnesium hydroxide 100 parts by weight to isopropyl-triisostearoyl titanate 3 parts by weight. The magnesium hydroxide used in Example 3 was a natural product of magnesium hydroxide having a specific surface area of $3.2 \text{ m}^2/\text{g}$ measured by BET method and an average secondary particle diameter of $5.1 \text{ }\mu\text{m}$ measured by micro track method and surface-treated with 2% stearyl alcohol phosphate diethanolamine salt. The test results of the non-flammability, the releasing property, and the mechanical strength are shown in Table 4.

[0041]

[Table 3] (omitted)

[0042]

[Table 4] (omitted)

[0043]

Example 4 and Comparative Examples 8 and 9:

The respective components shown in Table 5 at the respective composition ratios were previously mixed and melted and kneaded at 220°C by a uniaxial extruder to obtain

pellets. The pellets were dried at 60°C for 16 hours by a vacuum drier and then injection-molded to obtain the respective test specimens for the test shown in Table 6. ABS resin used had an impact resistant grade; the halogen type flame retardant was decabromodiphenyl oxide; the flame retardation aid was antimony trioxide (ATOX S) manufactured by Nippon Mine Refining Co., Ltd.; silicone used was a silicon grease (XR 39-A6808) manufactured by Toshiba Silicone Co., Ltd.

[0044]

The magnesium hydroxide used in Example 4 was a synthesized product of magnesium hydroxide having a specific surface area of 5.6 m²/g measured by BET method and an average secondary particle diameter of 0.8 μm measured by micro track method and surface-treated with sodium oleate at ratio of magnesium hydroxide 100 parts by weight to sodium oleate 0.5 parts by weight and again surface-treated with γ-glycidoxypropyltriethoxysilane 1.5 parts by weight. The test results of the non-flammability, the releasing property, and the mechanical strength are shown in Table 6.

[0045]

[Table 5] (omitted)

[0046]

[Table 6] (omitted)

[0047]

Example 5 and Comparative Examples 10 and 11:

The respective components shown in Table 7 at the respective composition ratios were previously mixed and melted and kneaded at 220°C by a uniaxial extruder to obtain pellets. The pellets were dried at 60°C for 16 hours by a vacuum drier and then injection-molded to obtain the respective test specimens for the test shown in Table 8.

[0048]

High density polyethylene was of a grade for injection molding; the halogen type flame retardant was tetrabromobisphenol A bis (allyl ether); the flame retardation aid was antimony trioxide (ATOX B) manufactured by Nippon Mine Refining Co., Ltd.; silicone used was a silicon resin powder (DC 4-7081) manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. The magnesium hydroxide used in Example 5 was a synthesized product of magnesium hydroxide having a specific surface area of 4.8 m²/g measured by BET method and an average secondary particle diameter of 0.9 μm measured by micro track method and surface-treated with sodium oleate at ratio of magnesium hydroxide 100 parts by weight to sodium erucate 2 parts by weight. The test results of the non-flammability, the releasing property, and the mechanical strength are shown in Table 8.

[0049]

[Table 7] (omitted)

[0050]

[Table 8] (omitted)

[0051]

Example 6 and Comparative Examples 12 and 13:

The respective components shown in Table 9 at the respective composition ratios were previously mixed and melted and kneaded at 280°C by a biaxial extruder to obtain pellets. The pellets were dried at 120°C for 5 hours by a vacuum drier and then injection-molded to obtain the respective test specimens for the test shown in Table 10.

[0052]

Nylon 6 was of a grade for injection molding; the halogen type flame retardant was perchloropentacyclodecane; the flame retardation aid was antimony trioxide (ATOX S) manufactured by Nippon Mine Refining Co., Ltd. and zinc stannate with an average secondary particle diameter 2.5 μm ; silicone used was a silicon resin powder (DC 4-7081) manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. The magnesium hydroxide used in Example 6 was a synthesized product of magnesium hydroxide having a specific surface area of 4.3 m^2/g measured by BET method and an average secondary particle diameter of 1.0 μm measured by micro track

method and surface-treated with sodium oleoylsarcosine at ratio of magnesium hydroxide 100 parts by weight to sodium oleoylsarcosine 0.5 parts by weight. The test results of the non-flammability, the releasing property, and the mechanical strength are shown in Table 10.

[0053]

[Table 9] (omitted)

[0054]

[Table 10] (omitted)

[0055]

In the above-described Examples 1 to 6, test results of V-0, V-1, K-0, and K-1 showing high reliability and no dripping were obtained in both non-flammability tests; UL 94 VE method and Kyowa Chemical method. Further, the releasing property was found excellent and there was found no problem in the mechanical strength such as bending strength, flexural modulus, and yield point tensile strength. On the other hand, in Comparative Examples 1 to 13, any of the above measured items was found inferior.

[0056]

In the respective Examples 1 to 6 and Comparative Examples 1 to 13, tin maleate (TVS#8813, manufactured by Nitto Kasei Co., Ltd.), hydrotalcite (DHT-4A, Kyowa Chemical Co., Ltd.), zinc stearate (manufactured by Seido Chemical Industry Co., Ltd.), Irganox 1010 (Ciba-Geigy Corp.), and

Sanol LS 770 (Ciba-Geigy Corp.) each 0.5 parts by weight were added in common.

[0057]

[Effects of the Invention]

Accordingly, the invention provides a nonflammable thermoplastic resin composition having high reliability to the flameretarding property since it is extinguished without dripping; having a good releasing property at the time of molding and an improved elasticity relatively to that of a base resin, scarcely showing decrease of the tensile strength and bending strength, and having advantage in the cost.